

C ramic heater

Patent Number: ☐ US4644133
Publication date: 1987-02-17
Inventor(s): ATSUMI MORIHIRO (JP); NUNOGAKI NAOCHIKA (JP); ITO NOVUEI (JP);
MIZUNO NAOHITO (JP)
Applicant(s):: NIPPON DENSO CO (JP); NIPPON SOKEN (JP)
Requested Patent: ☐ DE3606403
Application
Number: US19860832767 19860225
Priority Number
(s): JP19850039646 19850228
IPC Classification:
EC Classification: C04B35/58B, C04B35/593, F23Q7/00B
Equivalents: JP2059897C, ☐ JP61200681, JP7082905B

Abstract

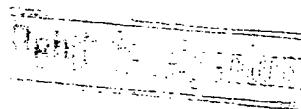
A ceramic heater has a heater element made of a mixture including MoSi₂ and Si₃N₄ powder as a main ingredient and silica (SiO₂) powder as an additive, a heater support member made of an electrically insulating ceramic sintered body for supporting the heater element and an electric current supply means for supplying an electric current to the heater element. The composition of the mixture for the heater element is defined so as to satisfy the following formula: 0.035

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 36 06 403.3
22 Anmeld tag: 27. 2. 86
43 Offenlegungstag: 28. 8. 86



DE 3606403 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
28.02.85 JP 60-39646

71 Anmelder:
Nippondenso Co. Ltd., Kariya, Aichi, JP; Nippon
Soken, Inc., Nishio, Aichi, JP

74 Vertreter:
Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Atsumi, Morihiro, Okazaki, Aichi, JP; Nunogaki,
Naohika, Kariya, Aichi, JP; Ito, Novuei, Okazaki,
Aichi, JP; Mizuno, Naohito, Nishio, Aichi, JP

54 Keramische Heizvorrichtung

Keramische Heizvorrichtung mit einem Heizelement aus einem Gemisch, das MoSi_2 und Si_3N_4 -Pulver als Hauptbestandteile und Tonerde (SiO_2)-Pulver als Zusatz enthält, einem Halteelement aus einem elektrisch isolierenden keramischen gesinterten Körper zum Halten des Heizelementes und einer elektrischen Stromversorgungseinrichtung zum Versorgen des elektrischen Heizelementes mit einem elektrischen Strom. Die Zusammensetzung des Gemisches für das Heizelement ist so gewählt, daß die folgende Beziehung erfüllt ist:

$0,035 \leq B/A < 0,35$, wobei A die Menge an Si_3N_4 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 und B die Menge an SiO_2 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 ist.

DE 3606403 A1

3606403

3606403

3/Li
SK-126-2

NIPPONDENSO CO., LTD., Kariya-shi, Japan u n d
NIPPON SOKEN, INC., Nishio-shi, Japan

Keramische Heizvorrichtung

PATENTANSPRÜCHE

1. Keramische Heizvorrichtung mit
einem Heizelement aus einem keramischen gesinterten Körper, der beim Empfang eines elektrischen Stromes Wärme erzeugt,
einem Haltelement aus einem elektrisch isolierenden keramischen gesinterten Körper, wobei das Heizelement an einem Ende des Haltelementes angebracht ist, und
einer elektrischen Stromversorgungseinrichtung, die das Heizelement mit elektrischem Strom versorgt,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Heizelement aus einem gesinterten Körper aus einem Gemisch besteht, das MoSi_2 und Si_3N_4 -Pulver als Hauptbestandteile und SiO_2 -Pulver als Zusatz enthält, wobei der

gesinterte Körper aus MoSi_2 , Si_3N_4 und Siliziumoxinitrid besteht, das aus einem Teil des Si_3N_4 umgewandelt wurde, und

das Gemisch eine Zusammensetzung hat, die die Beziehung erfüllt: $0,035 \leq B/A < 0,35$, wobei A die Menge an Si_3N_4 -Pulver in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile und B die Menge an SiO_2 -Pulver in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptbestandteile 30 bis 65 Mol-% MoSi_2 -Pulver und 70 bis 35 Mol-% Si_3N_4 -Pulver sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das SiO_2 -Pulver von einem Material geliefert wird, das aus einer Gruppe gewählt ist, die aus Tonerde, Aluminiumsilikat, Silikaglas und hochsilikathaltigem Glas gewählt ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Stromversorgungseinrichtung zwei Leitungsdrähte umfaßt, die das Heizelement mit einer elektrischen Energiequelle verbinden, wobei die Leitungsdrähte in das Halteelement eingebettet sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizelement in einem Stück mit dem Halteelement gesintert ist.

Keramische Heizvorrichtung

Die Erfindung betrifft eine keramische Heizvorrichtung, insbesondere zur Verwendung als Glühkerze in einem Dieselmotor.

Bei Dieselmotoren werden Glühkerzen zum Anlassen der Motoren bei niedrigen Temperaturen verwandt, wobei derartige Glühkerzen mit einer Heizvorrichtung versehen sein müssen, die schnell aufheizen kann, um die Motoren besser anlassen zu können.

W Es ist bereits eine keramische Heizvorrichtung entwickelt worden, die ein Halteelement aus einem elektrisch isolierenden keramischen gesinterten Körper, ein Heizelement, das dadurch gebildet ist, daß ein keramischer gesintert Körper aus MoSi_2 und Si_3N_4 mit einem oberen Ende des Halteelementes verbunden ist, und Leitungsdrähte umfaßt, die in das Halteelement eingebettet und mit dem Heizelement verbunden sind, wie es in den US-Patentanmeldungen No. 717,875 und 739,474 angegeben ist.

Eine derartige keramische Heizvorrichtung hat aufgrund des MoSi_2 eine Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und ist aufgrund des Si_3N_4 gegenüber plötzlichen thermischen Änderungen beständig. Eine derartige keramische Heizvorrichtung kann daher in der Verbrennungskammer eines Dieselmotors verwandt werden, ohne daß sie mit irgendeinem Element überzogen werden muß, und zeigt daher ein ausgezeichnetes Schnellheizvermögen.

Die Temperatur der Glühkerzen wird nach Maßgabe der Arbeits-

verhältnisse der Motoren gesteuert. Bei einer kalten Umgebung, bei der die Umgebungstemperatur unter -15°C liegt, dauert es einige Zeit, bis die Dieselmotoren gut anlaßbar werden. Es ist daher außerordentlich wünschenswert, daß Dieselmotoren auch bei niedrigen Temperaturen ähnlich wie Benzinmotoren leicht anlaßbar sind, wozu Heizvorrichtungen benötigt werden, die Wärme für etwa 1300°C bis 1400°C erzeugen können.

Eine keramische Heizvorrichtung aus MoSi_2 und Si_3N_4 hat jedoch keine gute Dauerhaftigkeit bei einer Heiztemperatur der Heizvorrichtung von 1300°C oder mehr.

A Durch die Erfindung soll eine keramische Heizvorrichtung mit ausgezeichneter Oxidationsbeständigkeit, einer guten Beständigkeit gegenüber plötzlichen thermischen Änderungen und einem guten Schnellheizvermögen geschaffen werden.

A Die erfindungsgemäße keramische Heizvorrichtung soll insbesondere eine ausgezeichnete Dauerhaftigkeit bei Temperaturen von 1300°C oder darüber haben.

Die erfindungsgemäße keramische Heizvorrichtung umfaßt dazu ein Heizelement aus einem keramischen gesinterten Körper, das auf den Empfang eines elektrischen Stromes Wärme erzeugt, ein Halteelement aus einem elektrisch isolierenden, keramischen gesinterten Körper zum Halten des Heizelementes und eine elektrische Stromversorgungseinrichtung, die das Heizelement mit elektrischem Strom versorgt.

Das Heizelement, das bei der erfindungsgemäßen keramischen Heizvorrichtung verwandt wird, besteht aus einem gesinterten Körper aus einem Gemisch, das MoSi_2 und Si_3N_4 Pulver als Hauptbestandteile und Ionerde- (SiO_2) Pulver als Zusatz enthält.

Der gesinterte Körper für das Heizelement besteht insbesondere aus MoSi_2 , Si_3N_4 und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, das aus einem Teil des Si_3N_4 umgewandelt wurde.

Bei dem oben beschriebenen Gemisch erfüllt die Zusammensetzung der Bestandteile die folgende Beziehung:

$$0,035 \leq B/A < 0,35$$

wobei A die Menge an Si_3N_4 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 und B die Menge an SiO_2 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 ist.

Wenn das Verhältnis B/A 0,035 erreicht, wird ein Teil des Si_3N_4 im gesinterten Körper in Siliziumoxinitrid ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) umgewandelt. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ hat eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und eine besondere Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, wobei das Vorhandensein von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ eine Langzeitbenutzung des Heizelementes mit Heiztemperaturen von nicht unter 1300°C erlaubt.

Wenn das Verhältnis B/A 0,35 erreicht, wird α -Cristobalit im gesinterten Körper gebildet. Dieses α -Cristobalit wird bei etwa 200°C in β -Cristobalit umgewandelt, so daß im Heizelement aufgrund der Verzerrung Risse erzeugt werden, die dann auftritt, wenn α -Cristobalit in β -Cristobalit umgewandelt wird. Aus diesem Grunde ist das Vorhandensein von α -Cristobalit nicht bevorzugt.

Als Material, das SiO_2 liefert, kann SiO_2 selbst, Aluminiumsilikat, Silikaglas, Glas mit hohem Silikatanteil oder ein ähnliches Material verwandt werden.

Das oben beschriebene Gemisch besteht vorzugsweise aus 30 bis 65 Mol-% MoSi_2 und 70 bis 35 Mol-% Si_3N_4 . Wenn der Anteil von Si_3N_4 70 Mol-% übersteigt, nimmt der spezifische Widerstand des Heizelementes in unerwünschter Weise zu, obwohl seine Beständigkeit gegenüber plötzlichen thermischen Änderungen verbessert ist.

§ Im folgenden wird anhand der zugehörigen Zeichnung ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine Schnittansicht einer Glühkerze mit einem Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen keramischen Heizvorrichtung,

Fig. 2 einen Herstellungsschritt der keramischen Heizvorrichtung,

Fig. 3, 4, 5, 6, 7 in graphischen Darstellungen die Ergebnisse von Versuchen, die an der erfindungsgemäßen keramischen Heizvorrichtung durchgeführt wurden, und

Fig. 8 ein Beispiel der Bedingungen eines dieser Versuche.

Fig. 1 zeigt eine Glühkerze mit einem Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen keramischen Heizvorrichtung.

Die keramische Heizvorrichtung besteht aus einem stabförmigen Halteelement 2, aus einem keramischen gesinterten Körper, einem Heizelement 1 mit einem U-förmigen Querschnitt aus einem keramischen gesinterten Körper, das mit einer Endfläche des Halteelementes 2 verbunden ist, und zwei Leitungsdrähten 3a, 3b, die in das Halteelement eingebettet sind. Das obere Ende

jedes Leitungsdrahtes 3a und 3b ist mit dem Heizelement 1 verbunden.

Eine Metallhülse 4 ist am Außenumfang des Halteelementes 2 befestigt, und ein metallischer Körper 5 ist am Außenumfang der Metallhülse 4 befestigt.

Das hintere Ende des Leitungsdrahtes 3a verläuft zum unteren Ende des Halteelementes 2 und steht mit einer Metallkappe 6 in Kontakt, die auf das untere Ende des Halteelementes 2 gepaßt ist.

Die Metallkappe 6 ist elektrisch mit einer nicht dargestellten elektrischen Energiequelle über eine Nickelleitung 7 verbunden. Die Glühkerze mit dem oben beschriebenen Aufbau wird über ein Gewinde 51, das am Metallkörper 5 ausgebildet ist, so am Motor angebracht, daß sie im Inneren einer Verbrennungskammer freiliegt.

Das Halteelement 2 besteht aus einem gesinterten Körper aus einem Gemisch von Si_3N_4 und Al_2O_3 (Tonerde).

Das Heizelement 1 besteht aus einem gesinterten Körper aus einem Gemisch von MoSi_2 , Si_3N_4 und SiO_2 . Das Mischungsverhältnis der Materialien des obigen Gemisches ist so gewählt, daß es die folgende Beziehung erfüllt: $0,035 \leq B/A < 0,35$, wobei A die Menge an Si_3N_4 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 und B die Menge an SiO_2 ausgedrückt in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4 ist.

Im erhaltenen Heizelement wird ein Teil des Si_3N_4 in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ umgewandelt.

Fig.2 zeigt einen Herstellungsschritt der erfindungsgemäßen

keramischen Heizvorrichtung.

Zunächst werden MoSi_2 -Pulver, Si_3N_4 -Pulver, SiO_2 -Pulver und ein organisches Lösungsmittel gemischt und werden mehrere keramische dünne Platten 1' für das Heizelement aus dem erhaltenen Gemisch nach dem Streichmesser-Verfahren gebildet.

Die erhaltenen keramischen Platten 1' und 2' werden übereinander in der in Fig.2 dargestellten Weise angeordnet, und die Leitungsdrähte 3a und 3b werden gleichfalls in der in Fig.2 dargestellten Weise vorgesehen.

Anschließend werden die übereinander angeordneten keramischen Platten 1' und 2' mit den Leitungsdrähten 3a und 3b bei einer Temperatur von 1600°C und einem Druck von 500 kg/cm^2 heiß verpreßt, um das in Fig.1 dargestellte keramische Heizelement zu erhalten.

Im folgenden werden die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, die am Heizelement der erfindungsgemäßen keramischen Heizvorrichtung durchgeführt wurden.

Ein Pulvergemisch aus MoSi_2 -Pulver (mittlerer Teilchendurchmesser: $0,9 \mu\text{m}$), Si_3N_4 -Pulver (mittlerer Teilchendurchmesser: $35 \mu\text{m}$) wird mit SiO_2 -Pulver (mittlerer Teilchendurchmesser: $1 \mu\text{m}$) als Zusatz gemischt. Das erhaltene Gemisch wird gesintert, um einen gesinterten Körper für ein Heizelement zu erhalten.

Die Beziehung zwischen dem Mischungsverhältnis der Materialien und dem spezifischen Widerstand des erhaltenen gesinterten Körpers ist in Fig.3 dargestellt.

In Fig.3 sind der Anteil an Si_3N_4 in Mol-% an der Menge an Hauptbestandteilen MoSi_2 und Si_3N_4 und der Anteil an SiO_2 in Mol-% an der Gesamtmenge der Hauptbestandteile MoSi_2 und Si_3N_4

angegeben.

Wie es in Fig.3 dargestellt ist, nimmt der spezifische Widerstand mit steigender Menge an SiO_2 zu.

Anschließend wurde der Aufbau von gesinterten Körpern mit verschiedenen Mengen an Si_3N_4 und SiO_2 mit Röntgenstrahlen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. In dieser Tabelle bedeutet das Zeichen 0 das Vorliegen eines Stoffes und das Zeichen - das Fehlen des Stoffes.

$\frac{\text{SiO}_2(\text{B})}{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{A})}$	0	0.035	0.14	0.35
Si_3N_4	○	○	○	○
MoSi_2		○	○	○
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	-	○	○	○
α - Cristobalit	-	-	-	○

Die obige Tabelle zeigt, daß dann, wenn das Verhältnis B/A 0,035 erreicht, ein Teil des Si_3N_4 in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ umgewandelt wird. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ hat eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und dient somit dazu, die Wärmebeständigkeit des gesinterten Körpers zu verbessern.

Wenn die Menge des zugesetzten SiO_2 zunimmt und das Verhältnis B/A 0,35 erreicht, beginnt die Bildung von α - Cristobalit.

Wie es oben beschrieben wurde, ist das Vorhandensein von α - Cristobalit nicht bevorzugt, da Risse gebildet werden, wenn

gesinterte Körper, die α -Cristobalit enthalten, erwärmt werden.

Aus dem obigen Ergebnis geht hervor, daß die Menge an SiO_2 für das Heizelement so gewählt werden muß, daß die Beziehung $0,035 \leq B/A < 0,35$ erfüllt ist.

Die Fig.4 und 5 zeigen die Beziehung zwischen der Menge an SiO_2 , die dem Hauptbestandteil MoSi_2 -70 Mol-% Si_3N_4 und MoSi_2 -35 Mol-% Si_3N_4 zugegeben ist, und der Dichte der erhaltenen gesinterten Körper.

Wenn im zuerst genannten Fall die Menge an SiO_2 etwa 10 bis 20 Mol-% beträgt, kann eine hohe Dichte erhalten werden und kann daher die Wärmebeständigkeit des gesinterten Körpers verbessert werden. Wenn die Menge an SiO_2 25 Mol-% beträgt, liegt das Verhältnis B/A über 0,35 und wird im gesinterten Körper α -Cristobalit gebildet.

Wenn im zweiten Fall die Menge an SiO_2 etwa 5 bis 10 Mol-% beträgt, kann eine hohe Dichte erhalten werden, wobei dann, wenn die Menge an SiO_2 13 Mol-% beträgt, im erhaltenen gesinterten Körper α -Cristobalit gebildet ist.

Aus den Versuchsergebnissen von Fig.4 und 5 ergibt sich, daß ein Zusatz an SiO_2 in einer Menge, daß die Beziehung $0,035 \leq B/A < 0,35$ erfüllt ist, eine Zunahme der Dichte des erhaltenen gesinterten Körpers bewirkt.

Fig.6 zeigt die Beziehung zwischen der Menge an zugegebenem SiO_2 und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der erhaltenen gesinterten Körper.

Wie es sich aus Fig.6 ergibt, nimmt bei allen gesinterten Körpern aus MoSi_2 -70 Mol-% Si_3N_4 , MoSi_2 -50 Mol-% Si_3N_4 und MoSi_2 -

35 Mol-% Si_3N_4 der Wärmeausdehnungskoeffizient durch die Zugabe von SiO_2 in einer Menge im Bereich gemäß der Erfindung kaum zu.

Fig.7 zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen hinsichtlich der Änderung des Widerstandes einer Glühkerze (Widerstand bei normaler Temperatur ist 0,18 Ohm), die durch Sintern eines Mischpulvers aus MoSi_2 -70Mol-% Si_3N_4 mit einem SiO_2 -Pulverzusatz von 25 Mol-% ($B/A \approx 0,035$) und Befestigen des erhaltenen gesinterten Körpers an einem Halteelement aus einem gesinterten Körper aus Si_3N_4 -50Mol-% Al_2O_3 gebildet wurde.

Bei dieser Untersuchung wurde die Glühkerze einer Anzahl von Abkühl- und Heizzyklen ausgesetzt, wie es in Fig.8 dargestellt ist, indem die Glühkerze schrittweise, d.h. mit Unterbrechungen, mit elektrischem Strom versorgt wurde, wobei die Änderung des Widerstandes des Heizelementes mit Heiztemperaturen von 1300°C und 1400°C jeweils untersucht wurde.

Wie es in Fig.7 dargestellt ist, ändert sich der Widerstand des Heizelementes nur innerhalb 10%, wenn die Menge an SiO_2 2,5 Mol-% beträgt.

Wenn im Gegensatz dazu eine Glühkerze mit einem Heizelement aus einem gesinterten Körper aus MoSi_2 -70Mol-% Si_3N_4 ohne SiO_2 -Zugabe denselben Abkühlungs- und Heizzyklen unterworfen wurde, nahm der Widerstand des Heizelementes um über 10% mit steigender Anzahl der Zyklen zu.

Wenn die Menge an SiO_2 25 Mol-% beträgt ($B/A > 0,35$), wird das Heizelement aufgrund von Rissen beschädigt, die darin zum Zeitpunkt der Erzeugung von Wärme gebildet werden.

Aus den obigen Versuchsergebnissen geht hervor, daß durch die Zugabe von nicht weniger als 2,5 Mol-% SiO_2 -Pulver zu einem Mischpulver aus MoSi_2 -70 Mol-% Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mit

10
12

ausgezeichneter Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen im erhaltenen Heizelement gebildet wird. In diesem Fall nimmt weiterhin die Dichte des erhaltenen Heizelementes zu, wie es in Fig.4 und 5 dargestellt ist, so daß seine Struktur kompakt wird. Das führt dazu, daß die Wärmebeständigkeit des Heizelementes stark verbessert ist.

Wenn jedoch die Menge an zugegebenem SiO_2 25 Mol-% überschreitet, wird im Heizelement α -Cristobalit gebildet. Wenn dieses α -Cristobalit in seiner Phase in β -Cristobalit umgewandelt wird, treten Verzerrungen oder Verformungen auf, die das Hochtemperaturheizelement beschädigen können.

Wie es oben beschrieben wurde, hat die erfindungsgemäße keramische Heizvorrichtung ein ausgezeichnetes Schnellheizvermögen und eine gute Dauerhaftigkeit bei Temperaturen um 1300°C oder mehr.

Die erfindungsgemäße keramische Heizvorrichtung eignet sich somit als Heizung für eine Glühkerze eines Dieselmotors.

FIG.1

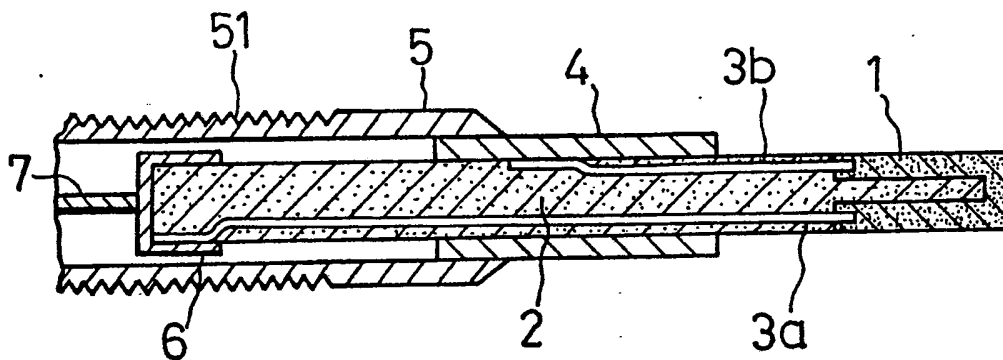


FIG.2

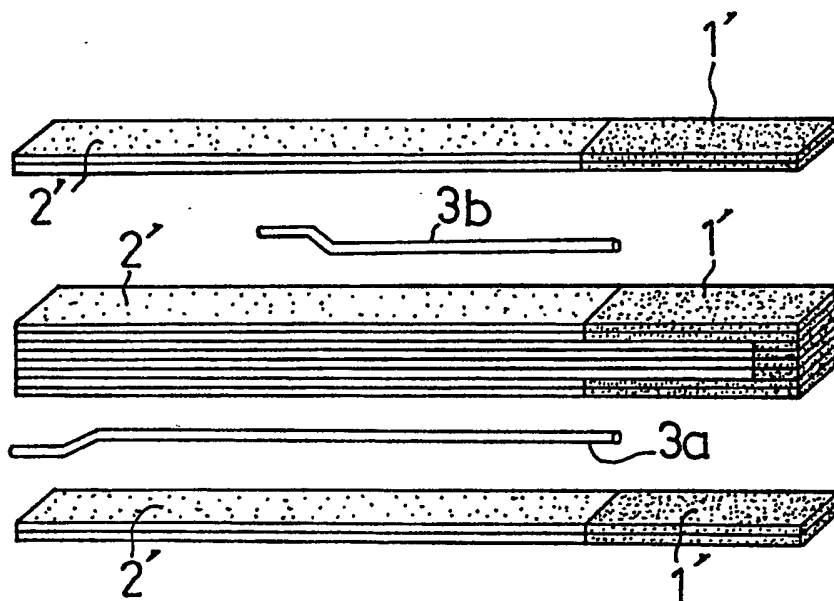


FIG.3

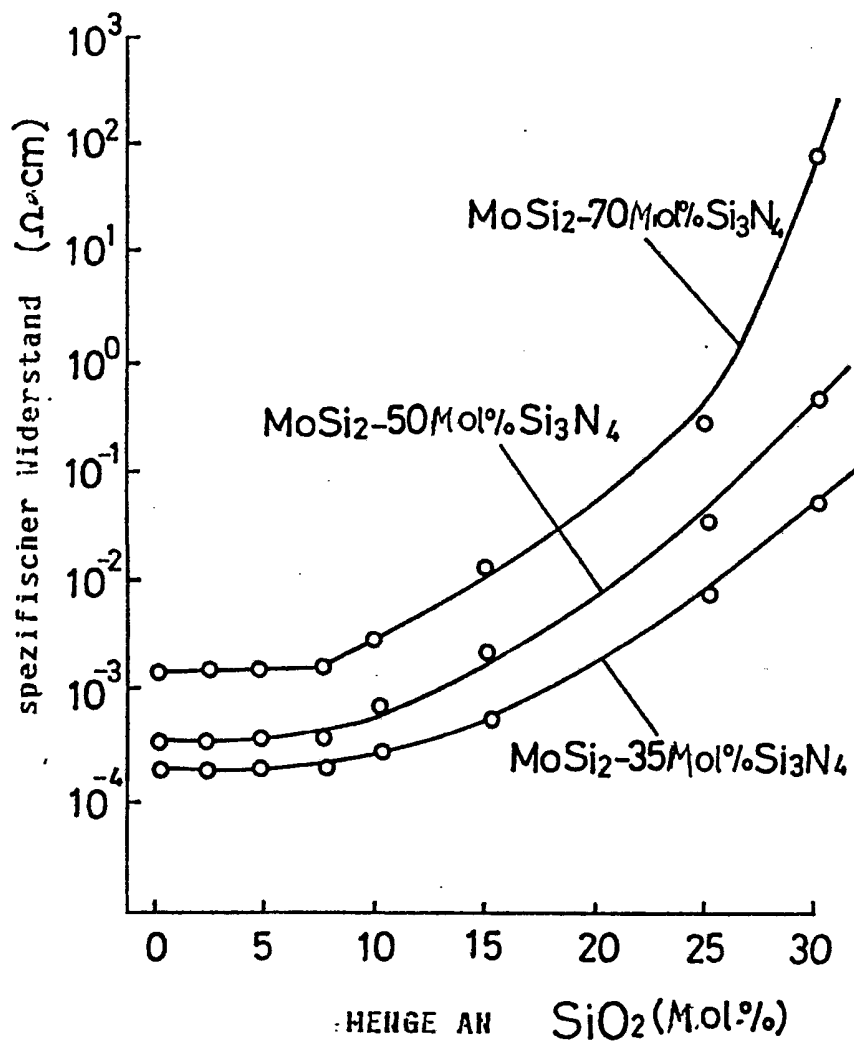


FIG. 4

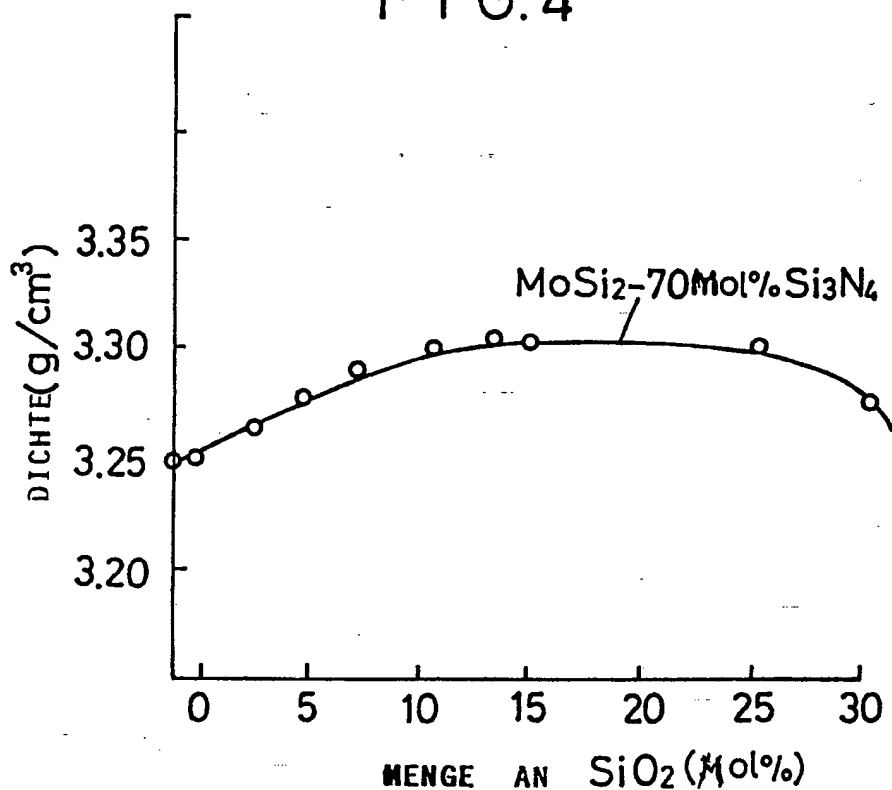


FIG. 5

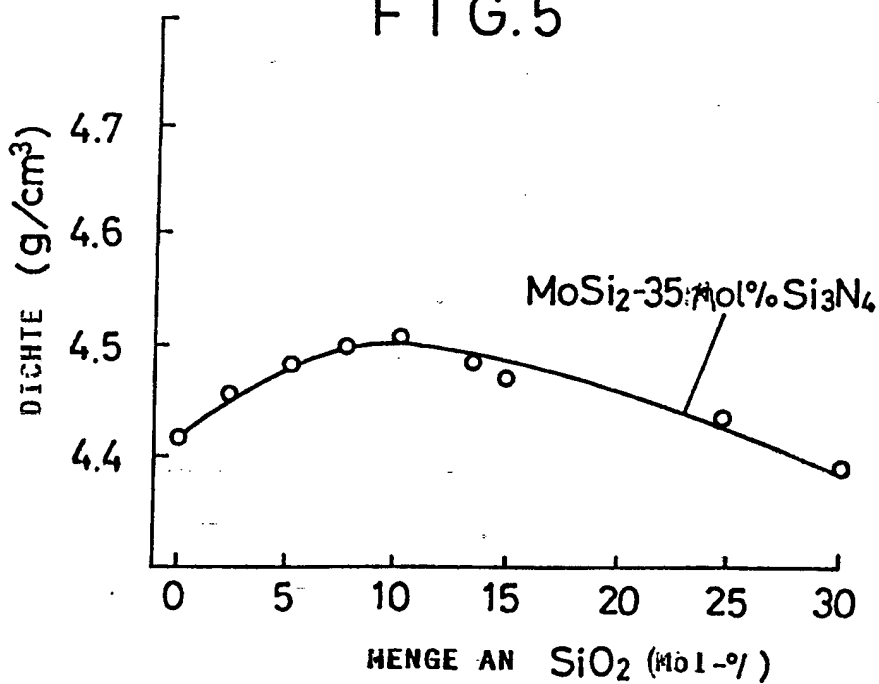


FIG. 6

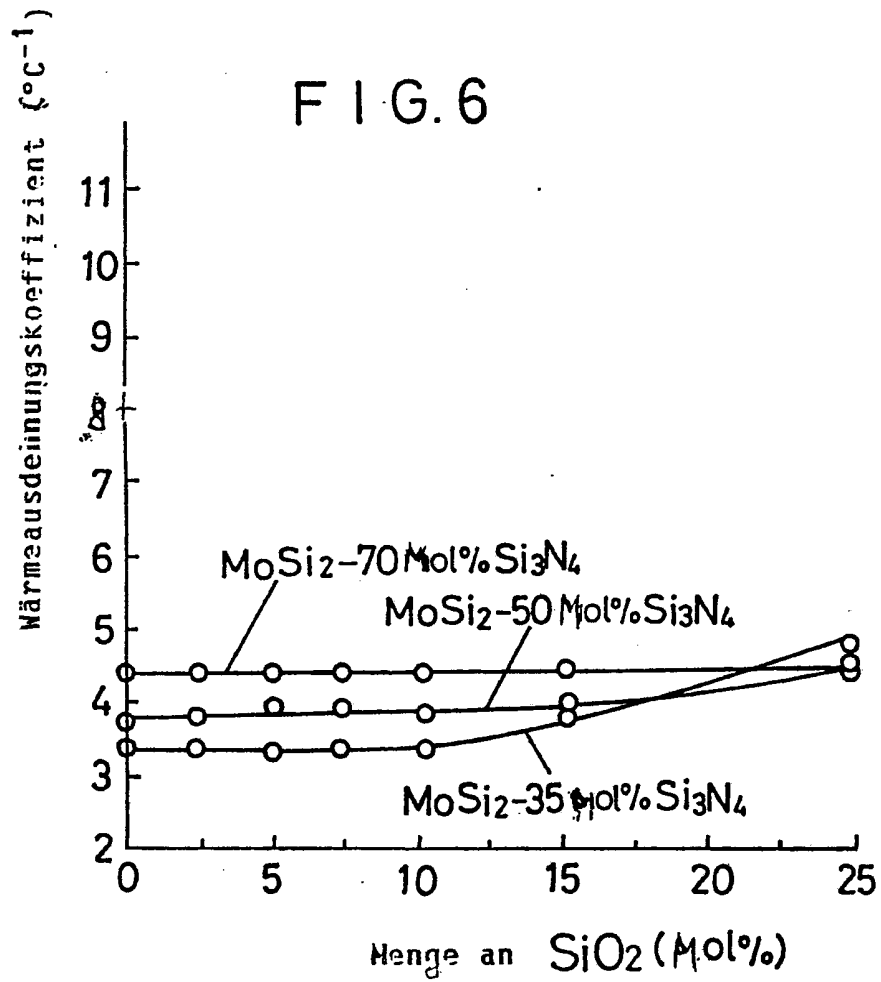


FIG. 7

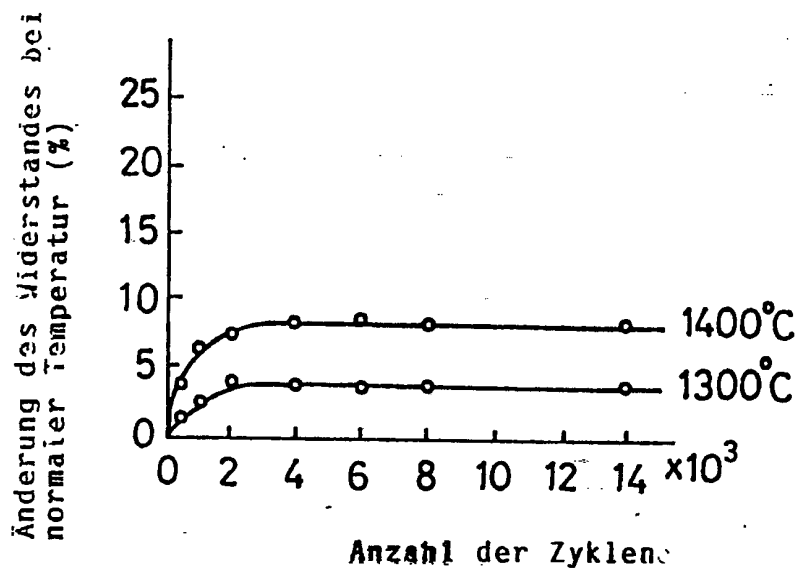


FIG. 8

